

JP62070255/pn



L2 ANSWER 1 OF 1 WPINDEX COPYRIGHT 2001 DERWENT INFORMATION LTD
ACCESSION NUMBER: 1987-127020 [18] WPINDEX
DOC. NO. CPI: C1987-052972
TITLE: Water soluble binder for moulding ceramics - comprises
polyvinyl alcohol system copolymer with vinyl alcohol
unit obtd. by saponification of vinyl ester copolymer.
DERWENT CLASS: A14 A81 L02
PATENT ASSIGNEE(S): (KURS) KURARAY CO LTD
COUNTRY COUNT: 1
PATENT INFORMATION:

PATENT NO	KIND	DATE	WEEK	LA	PG	MAIN	IPC
JP 62070255	A	19870331	(198718)*		7		<--

APPLICATION DETAILS:

PATENT NO	KIND	APPLICATION	DATE
JP 62070255	A	JP 1985-211589	19850924

PRIORITY APPLN. INFO: JP 1985-211589 19850924

INT. PATENT CLASSIF.: C04B035-00

BASIC ABSTRACT:

JP 62070255 A UPAB: 19930922

Water soluble binder comprises polyvinyl alcohol system copolymer having 20-90 mol.% vinyl alcohol unit which is obtd. by saponification of copolymer of vinyl esters and monomer (except nonionic monomer having (meta) aryl gp) capable of radical copolymerisation with the vinyl ester.

USE - With the binder, high strength, high density, and intricate green compact can be obtd. using low compressing pressure in press forming of ceramics, and soft sheet compact can be obtd. with small amt. or no addn. of plasticiser in sheet forming.

0/0

FILE SEGMENT: CPI

FIELD AVAILABILITY: AB

MANUAL CODES: CPI: A10-E09; A10-E09B1; A12-W12G; L02-A02

RECEIVED
FEB - 6 2001
TC 1700 MAIL ROOM

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-70255

⑤ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和62年(1987)3月31日

C 04 B 35/00

1 0 8

7412-4G

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑭ 発明の名称 セラミックス成形用の水溶性バインダー

⑮ 特 願 昭60-211589

⑯ 出 願 昭60(1985)9月24日

⑰ 発 明 者	田 中	卓	倉敷市酒津1621番地	株式会社クラレ内
⑱ 発 明 者	佐 藤	寿 昭	倉敷市酒津1621番地	株式会社クラレ内
⑲ 発 明 者	丸 山	均	倉敷市酒津1621番地	株式会社クラレ内
⑳ 発 明 者	山 内	淳 之 介	倉敷市酒津1621番地	株式会社クラレ内
㉑ 発 明 者	岡 谷	卓 司	倉敷市酒津1621番地	株式会社クラレ内
㉒ 出 願 人	株 式 会 社	クラレ	倉敷市酒津1621番地	
㉓ 代 理 人	弁 理 士	本 多 堅		

明 細 書

1. 発明の名称

セラミックス成形用の水溶性バインダー

2. 特許請求の範囲

- (1) ビニルエステルおよびビニルエステルとラジカル共重合可能な単量体〔但し(メタ)アリル基を有する非イオン性単量体を除⁵。〕との共重合体をけん化して得られる、ビニルアルコール単位が20～90モル％であるポリビニルアルコール系水溶性共重合体から成ることを特徴とするセラミックス成形用の水溶性バインダー。
- (2) ビニルエステルが酢酸ビニルである特許請求の範囲第1項記載のセラミックス成形用の水溶性バインダー。
- (3) ポリビニルアルコール系水溶性共重合体中のラジカル共重合可能な単量体単位の含量が0.5～30モル％である特許請求の範囲第1項記載のセラミックス成形用の水溶性バインダー。
- (4) ポリビニルアルコール系水溶性共重合体中のラジカル共重合可能な単量体単位の含量が2

～20モル％である特許請求の範囲第3項記載のセラミックス成形用の水溶性バインダー。

3. 発明の詳細な説明

A. 産業上の利用分野

本発明はセラミックス成形用の水溶性バインダーに関するものである。

通常セラミックスの製造に際しては、セラミックス粉体とバインダーとを混合してグリーン成形体を成形し、ついで加熱してバインダーを分解除去した後、焼結する方法が行なわれている。ポリビニルアルコール系重合体はセラミックスに対するバインダー力が強く、それ自体の強度も高く、水系で取扱いが容易なため、セラミックス成形用水溶性バインダーとして好んで用いられている。

B. 従来の技術

セラミックスグリーン成形体の製造には種々の方法、例えばプレス成形、泥漿鋳込成形、シート成形、押出成形、射出成形等が行われている。従来これらの成形方法の中で水を媒体とするプレス成形等の種々の成形方法において、ポリビニルア

ルコール（以下PVAと略記）系重合体は、水溶性で無機粉粒体に対するバインダー力が優れており、得られるグリーン成形体強度が高く焼結前の加工（切削など）を含めて取扱いが容易なため、好んで用いられてきた。しかし、PVAは結晶性が大きく硬いため、プレス成形では、プレス圧を高くしなければならないとか、シート成形では可塑剤を多量に必要とし、そのマイグレーションまたは湿度感受性が大きいことが問題になっている。

C. 発明が解決しようとする問題点

本発明はセラミックスの成形用バインダーとして水系で用いることができ、かつ重合体自体が柔軟であるPVA系重合体を提供しようとするものである。

D. 問題を解決するための手段

本発明者らは従来から認められているPVA系重合体の有する無機固体への優れたバインダー力を保持しつつ、水系で使用可能でかつ柔軟なPVA系重合体について鋭意検討した結果、PVA系重合体としてビニルエステル及びビニルエステル

とラジカル共重合可能な単量体（但し（メタ）アリル基を有する非イオン性単量体を除く。）との共重合体をけん化して得られるビニルアルコール単位が20～90モル％であるポリビニルアルコール系水溶性共重合体（以下PVA系共重合体と略記）に要求される性能としては、(1)水溶性であること、(2)得られる成形体強度が高く、取扱い易いこと、(3)柔軟であること、(4)加熱によりバインダーが速やかに分解して残炭が生じないこと等があげられるが、本発明のPVA系共重合体とりわけ平均重合度が2000以下好ましくは1000以下で100以上であり、ビニルアルコール含量が20～90モル％、好ましくは40～90モル％、ラジカル共重合可能な単量体単位の含量が0.5モル％～30モル％、より好ましくは2～20モル％、更に好ましくは5～20モル％の組成であるPVA系共重合体が上記の要求を満たし使用できる。

すなわち平均重合度が2000を超えるものはバインダー水溶液粘度あるいはスラリー粘度が高くなり過ぎるために、一万100未満のものは得られるグリーン成形体が脆くなるために好ましくない

とラジカル共重合可能な単量体（但し（メタ）アリル基を有する非イオン性単量体を除く。）との共重合体をけん化して得られる、ビニルアルコール単位が20～90モル％であるポリビニルアルコール系水溶性共重合体を用いることにより上記目的が達成されることを見出し本発明を完成させるに至った。

すなわち本発明はセラミックス成形体を製造するに際し使用される水溶性有機バインダーであつて、ビニルエステルおよびビニルエステルとラジカル共重合可能な単量体（但し（メタ）アリル基を有する非イオン性単量体を除く。）との共重合体をけん化して得られるビニルアルコール単位が20～90モル％であるポリビニルアルコール系水溶性共重合体から成ることを特徴とするセラミックス成形用の水溶性バインダーに関するものである。

本発明に使用されるビニルエステル及びビニルエステルとラジカル共重合可能な単量体（但し（メタ）アリル基を有する非イオン性単量体を除

く。）との共重合体をけん化して得られるビニルアルコール単位が20～90モル％であるポリビニルアルコール系水溶性共重合体（以下PVA系共重合体と略記）に要求される性能としては、(1)水溶性であること、(2)得られる成形体強度が高く、取扱い易いこと、(3)柔軟であること、(4)加熱によりバインダーが速やかに分解して残炭が生じないこと等があげられるが、本発明のPVA系共重合体とりわけ平均重合度が2000以下好ましくは1000以下で100以上であり、ビニルアルコール含量が20～90モル％、好ましくは40～90モル％、ラジカル共重合可能な単量体単位の含量が0.5モル％～30モル％、より好ましくは2～20モル％、更に好ましくは5～20モル％の組成であるPVA系共重合体が上記の要求を満たし使用できる。

一方ビニルエステルとしてはギ酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、パーサテイツク酸ビニル等が使用できるが、酢酸ビニルを主体にプロピオン酸ビニルやパーサテイツク酸ビニルが好んで用いられる。

他方、ビニルエステルとラジカル共重合可能な単量体（但し（メタ）アリル基を有する非イオン性単量体を除く。）としては、特に制限はなく、例えばエチレン、プロピレン、1-ブテン、イソ

ブテン等の α -オレフィン、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチル等の(メタ)アクリル酸エステル、(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、N-ビニルピロリドンの如き非イオン性単量体、または(メタ)アクリル酸(塩を含む)、イタコン酸(塩を含む)、マレイン酸(塩を含む)、フマル酸(塩を含む)、無水マレイン酸、2-アクリルアミドプロパンスルホン酸(塩を含む)、(メタ)アリルスルホン酸(塩を含む)、(メタ)アクリルアミドプロビルトリメチルアンモニウムクロリド等の如きイオン性単量体があげられる。これら共重合単量体は単独又は任意の2種以上がビニルエステルと共重合して使用される。

特に水溶性の点でイオン性単量体を併用することとは好ましい。ただし、イオン性単量体特にけん化して金属塩となりうる単量体を用いる場合には、得られる共重合体の湿度感受性が大きくなるためまた焼結時、残存するアルカリ金属塩により異常結晶の成長がおこる為、0.5モル多未満の比較的

きる。たとえば無機解膠剤としては炭酸ソーダ、苛性ソーダ、クエン酸ソーダ等、有機解膠剤としてはアミン類、ビリジン、ピペリジン、ポリアクリル酸の金属塩あるいはアンモニウム塩、ステレンあるいはイソブテンと無水マレイン酸の共重合物の金属塩あるいはアンモニウム塩、ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル等があげられる。一方、潤滑剤としては通常用いられるもので、たとえばみつろう、木ろう等天然ワックス、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、低分子ポリエチレン及びその誘導体等合成ワックス、ステアリン酸、ラウリン酸等脂肪酸、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸カルシウム等脂肪酸の金属塩、オレイン酸アミド、ステアリン酸アミド等脂肪酸アミド、ポリエチレングリコール等があげられ、これらが水系分散体になつていてもよい。

また本発明のPVA系共重合体に他の有機バインダーまたは可塑剤を本発明の効果を損なわない範囲内で併用してもよい。該有機バインダーとし

少量使用することが好ましい。

また上記の単量体において、セラミックス成形体物性(成形強度等)の点で、非イオン性単量体またはカチオン性単量体が好ましく、中でも α -オレフィン系非イオン単量体、N-含有系非イオン性単量体またはカチオン性単量体が最も好ましい。

なお本発明で言うところのPVA系共重合体の水溶性とは、25℃で1%濃度になるようにPVA系共重合体を水に溶解させたときに、完全溶解または分散する状態を示すものをいう。また平均重合度(\bar{P})はけん化する前のポリビニルエステル系共重合体の $[\eta]$ をアセトン中30℃で測定し、

$$[\eta] = \frac{\eta_{sp}/C}{1 + 0.275 \eta_{sp}} \quad , \quad \bar{P} = \left(\frac{[\eta] \times 1000}{7.94} \right)^{1/0.62} \quad \text{から}$$

計算した値である。

本発明は上記PVA系共重合体をセラミックス成形用の水溶性バインダーとして用いることに特徴があるが、解膠剤、潤滑剤などと併用してもよい。解膠剤としては通常用いられるものが使用で

ては通常セラミックス成形に使用される水溶性高分子および疎水性高分子の水系エマルジョンが併用可能である。

また可塑剤としては通常用いられるものであればよい。たとえば、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、マンニット、ソルビット等の多価アルコール類およびそれらの誘導体、フタル酸ジエチル等エステル類等が使用できる。

本発明のPVA系共重合体が適用できるセラミックス●粉末としては、セラミックス製造に使用されうる金属または非金属の酸化物または非酸化物の粉末があげられる。またこれらの粉末の組成は単一組成、化合物の状態のものを単独または混合して使用してもさしつかえない。なお金属の酸化物または非酸化物の構成元素はカチオンまたはアニオンともに単元素でもあるいは複数の元素から成り立っていてもよく、さらに酸化物または非酸化物の特性を改良するために加えられる添加物を含む系についても本発明に使用することができ

る。

具体的には Li, K, Be, Mg, B, Al, Si, Cu, Ca, Br, Ba, Zn, Cd, Ga, In, ランタニド, アクチニド, Ti, Zr, Hf, Bi, V, Nb, Ta, W, Mn, Fe, Co, Ni 等の酸化物, 炭化物, 窒化物, ホウ化物, 硫化物等が挙げられる。また通常複酸化物と称せられる複数の金属元素を含む酸化物粉末の具体的なものを結晶構造から分類すると、ペロブスカイト型構造をとるものとして NaNbO_3 , SrZrO_3 , PbZrO_3 , SrTiO_3 , BaZrO_3 , PbTiO_3 , BaTiO_3 等が、スピネル型構造をとるものとして MgAl_2O_4 , ZnAl_2O_4 , CoAl_2O_4 , NiAl_2O_4 , MgFe_2O_4 等が、イルメナイト型構造をとるものとしては MgTiO_3 , MnTiO_3 , FeTiO_3 等が、ガーネット型構造をとるものとしては $\text{GdGa}_5\text{O}_{12}$, $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ 等が挙げられる。

これらのセラミックス粉末のうち、酸化物粉末とりわけ電子材料、磁性材料、光学材料、高温材料等を製造するための金属酸化物粉末に対して本発明で用いられる PVA 系共重合体が好適に使用される。

用される。

E. 作用および発明の効果

本発明はセラミックスの成形用バインダーとして、水系で用いることができ、かつ重合体自体が柔軟である PVA 系共重合体に関するものであるが、これまで述べた如く PVA 系共重合体として共重合単量体含量 0.5 モル% 以上 30 モル% 以下で、平均重合度 2000 以下 100 以上、ビニルアルコール含量 20 モル% 以上 90 モル% 以下の PVA 系共重合体を用いることによつてはじめて、目的を達成することができた。驚くべきことに本発明の PVA 系共重合体は以下に述べる如く種々の成形方法でその効果が顕著である。

本発明の PVA 系共重合体は柔軟であるため、

- (1) セラミックスのプレス成形においては、低プレス圧で高強度・高密度あるいは複雑な形状の成形体を得ることができる、
- (2) シート成形では可塑剤少量添加あるいは無添加で柔軟なシート成形体を得ることができる、
- (3) 全ての成形方法において、得られる成形体が

またシート成形後高温で熱処理することにより金属または非金属の酸化物または非酸化物になりうる前駆体にも本発明の PVA 系共重合体を好適に使用することができる。上記前駆体としては、たとえば、金属または非金属のアルコール、およびそれらから加水分解して得られる水酸化物のゾル、水ガラスから得られるシリカゾルなど、および塩基性塩化金属塩、硫酸、硝酸、ギ酸、酢酸などの金属塩などがあげられる。

本発明の PVA 系共重合体はセラミックス粉末 100 重量部に対し固形分で 0.2 ~ 20 重量部、好ましくは 1 ~ 15 重量部の範囲で用いることができる。

また本発明の PVA 系共重合体は通常水溶液として取扱われるが、セラミックスの水系スラリーに粉末添加するような粉末として扱うこともできる。

本発明の PVA 系共重合体は、プレス成形、泥漿鑄込成形、シート成形、押出成形等水を媒体とするセラミックスの種々の成形方法で、好適に使

高タフネスで焼結前の取扱いあるいは加工が容易である、

等の特徴を有する。

以下に本発明を実施例により詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例に限られるものではない。なお実施例中の「部」あるいは「%」は特に表示のない限り「重量部」「重量%」を示す。

(1) ポリビニルアルコール共重合体の合成例

酢酸ビニル (以下 VAc と略記) 2795 部、アクリル酸メチル (以下 MA と略記) 4.8 部、およびメタノール 661 部を反応容器にとり内部を十分に攪拌置換した後外温を 65℃ にあげ内温が 60℃ に達したところで 2-メルカプトエタノール (以下 2-ME と略記) 0.33 部と 2,2'-アゾビスイソブチロニトリル 1.02 部をメタノール 39 部に溶解した開始剤を添加し重合を開始した。ただちに MA の 50% メタノール溶液を重合系の VAc 濃度と MA 濃度が一定になるように、また 2-ME 7.2 部を 100 部のメタノール溶解したメタノール溶液を 1 時間あたり 12 部均一に各々添加し重合を

進めた。4時間後にMA液および2-ME液の添加を停止し冷却して重合を停止した。重合率は70%であつた。続いて減圧下に残留するVAc, MAをメタノールを追加しながら追出し、(VAc-MA)共重合体のメタノール溶液を得た。このポリマーの一部をとり出しアセトン-エー-ヘキサン系で2回再沈精製してNMRを測定したところ、MA含量は5.2モル%であつた。またアセトン中、30℃で $[\eta]$ を測定し重合度を求めたところ257であつた。続いて(VAc-MA)共重合体のメタノール溶液の一部をとり濃度60%、 $[\text{NaOH}]/[\text{VAc} + \text{MA}] = 0.0065$ 、40℃でけん化を行ないポリビニルアルコール系共重合体を得た。このポリビニルアルコール系共重合体を酢酸メチル/メタノール=70/30(重量)の混合溶媒で充分洗浄精製したのちNMRでビニルアルコール含量を求めたところ62.5モル%であつた。

なお本例で得られたPVAc共重合体を重合体1、これをけん化して得られたPVA系共重合体を重合体1Aとする。以下、本例と同様な方法で重合

体2(2A)~9(9A)を得た。重合体2(2A)~9(9A)の詳細を表-1に示す。

表 1

重合体 番号	組成(モル)	重合度	ポリビニルアルコール系共重合体			
			重合体 番号	ビニルアルコール 含量(モル%)	水溶性	熱分解 性
1	VAc/MA(94.8/5.2)	257	1A	62.5	△	○
2	VAc/MMA(94.5/5.5)	240	2A	61.7	△	○
3	VAc/NVP(95.5/4.5)	290	3A	63.0	○	○
4	VAc/DMAAm(92.5/7.5)	305	4A	62.1	○	○
5	VAc/Et/AMPS(90.5/9.2/0.3)	295	5A	67.0	○	○
6	VAc/MA/SAS(90.5/9.2/0.3)	270	6A	60.7	○	○
7	VAc/MMA/IA(90.5/9.1/0.4)	255	7A	60.5	○	○
8	VAc/AAmPTMA(95.5/4.5)	290	8A	65.0	○	○
9	VAc/IA(95.6/4.4)	305	9A	63.0	○	○
10	VAc(100)	300	10A	88	○	△
11	VAc(100)	300	11A	69	△	△
12	VAc(100)	300	12A	60.5	×	×
13	VAc(100)	300	13A	48	×	×

- (注1) MMA: メチルメタクリレート
 NVP: N-ビニルピロリドン
 DMAAm: ジメチルアクリルアミド
 Et: エチレン
 AMPS: 2-アクリルアミドプロピルスルホン酸
 SAS: アリルスルホン酸ナトリウム
 IA: イタコン酸
 AAmPTMA: アクリルアミドプロビルトリメチルア
 ンモニウム

- (注2) 水溶性 ○; 1%水溶液がほとんど透明である。
 △; " " が分散状態にある。
 ×; " " で未溶解分がある。

- (注3) 熱分解性; 共重合体が95%熱分解する温度が重合体番号10Aの場合より低いかどうかで判断した。
 ○; 重合体番号10Aより低い温度で分解する。
 △; " " と同程度の温度で分解する。
 ×; " " より高い温度を必要とする。

実施例 1

表-1の各種PVA系共重合体の1%濃度での水溶性を25℃でテストした。一方、PVA系共

重合体の水溶液から風乾にて50 μ 厚みのフィルムを作製し、差動型示差熱天秤（理学電気機製）にて熱分解性を検討した。熱分解の条件は昇温速度10℃/minで、雰囲気は空気（30 ml/min ）で行なつた。表-1に結果を示す。

実施例2

アルミナ（99.5%純度）100部、水50部、ポリアクリル酸アンモニウム塩解離剤0.2部をボールミルに入れ、90時間分散した後、バインダーとして重合体1Aの水溶液を固形分で2部添加し均一に混合した。このスラリーから顆粒（粒径100 \pm 20 μ ）を調整し、巾20 mm 、長さ100 mm 、厚さ10 mm の直方体を金型で加圧（1.2 ton/cm^2 ）して成形した。評価結果を表-2に示す。

実施例3～10

実施例2のバインダーの代りに重合体2A～9Aを用いる以外は実施例2と同様にして成形物を得た。評価結果を表-2に示す。

比較例1～3

実施例2のバインダーの代りに重合体10A～

折れるに必要なエネルギー（タフネス）をS-Sカーブの面積から求め比較例1の値を1.0とした時の相対値で求めた。

（注2）加工性はドリルによる孔開けを行ないその難易度を評価した。○；加工が容易である。△；加工が困難である。×；加工が非常に難しい。

実施例11

微粉タイプの高純度アルミナ（平均粒径0.6 μ 、 Al_2O_3 含量99.9%）100部、脱イオン処理水25部、解離剤（第一工業製薬製セラモCD-14）0.75部をボールミルに入れ、24時間分散した後バインダーとして、重合体1Aの25%水溶液40部（固形分10部）を添加し、充分混練して水性スリッパを得た。真空脱泡装置でスリッパ内の気泡を除去し均質なスリッパとした。所定の間隙をもつたブレードでポリエステルシート上にシート引きして熱風乾燥温度85℃、5分次いで120℃、5分で乾燥し400 μ 厚みのグリーンシートを製造した。

水性スリッパは流動性が良く、得られたグリー

ンシートは可撓性、弾力性に富み強靱であつて取扱い易くクラックのない平滑な表面を有していた。評価結果を表-3に示す。

表 - 2

	重合体名	(注1) 成形体強度 (タフネス)	(注2) 加工性
実施例 2	1 A	2.3	○
" 3	2 A	2.1	○
" 4	3 A	2.5	○
" 5	4 A	2.9	○
" 6	5 A	3.5	○
" 7	6 A	2.7	○
" 8	7 A	2.4	○
" 9	8 A	2.5	○
" 10	9 A	1.9	○
比較例 1	10 A	1.0	△
" 2	11 A	1.0	△
" 3	ポリ酢酸ビニルエマルジョン	0.3	×

（スパン長：5 cm 、ハートセット：0.1 mm/min ）

（注1）成形体強度は三点曲げ試験にて行ない、成形体が

ンシートは可撓性、弾力性に富み強靱であつて取扱い易くクラックのない平滑な表面を有していた。評価結果を表-3に示す。

実施例12～19

実施例11のバインダーの代りに重合体2A～9Aを用いる以外、実施例11と同様にしてグリーンシートを得た。評価結果を表-3に示す。

比較例4～5

実施例11のバインダーの代りに重合体10A～11Aを用いる以外実施例11と同様にして、グリーンシートを得た。評価結果を表-3に示す。

表 - 3

生する。×；クラックが多量に発生する。

	重合体A	グリーンシートの柔軟性 *	乾燥時のクラック**
実施例-11	1A	○~△	○~△
12	2A	○~△	○~△
13	3A	○	○~△
14	4A	○	○
15	5A	○	○
16	6A	○	○
17	7A	○	○~△
18	8A	○~△	○
19	9A	△	△
比較例-4	10A	×	×
5	11A	△~×	△

特許出願人 株式会社 ク ラ レ
代 理 人 弁理士 本 多 堅

* グリーンシートの柔軟性の評価方法。

5mmφの棒に巻いた時割れないかどうかにて判定した。

○；柔軟である。△；柔軟性が不足し割れ易い。

×；柔軟性に劣る。

** 乾燥時のクラックの評価方法。

実施例11の成形・乾燥条件で、グリーンシートに発生するクラック量で判定した。

○；クラックの発生なし。△；クラックが少し発